

文章编号:1007-2780(2017)05-0325-14

蓝相液晶材料与光子学器件研究进展

刘 桢, 沈 冬, 王骁乾, 郑致刚*

(华东理工大学 物理系, 上海 200237)

摘要:蓝相液晶是一种三维手性自组装软超结构材料,具有光学各向同性,选择性反射波长,快速响应等优秀特性,无论在显示还是光子器件的应用上都具有良好的发展前景,吸引了研究人员的大量关注。近十年关于蓝相液晶显示领域的研究与工程或应用发展迅猛,于此同时催生了其在光子学这个后显示领域的研究。面对来自国际上其他先进国家的竞争与压力,中国大陆的学者们奋勇迎接,经过短短数年的发展获得了一批有显示度的成果,在国内外的优秀期刊上报道了一系列富含学术性和实用性的工作。具备高热稳定性与显著电光调制特性的新型蓝相液晶材料及其光子学器件,如衍射光栅、相位调制器、透镜、激光以及光衰减器等,相继被开发出。本文追逐这些前辈留下的脚印,从材料制备、性能到光子器件设计、应用进行了概括性的回顾,旨在通过此综述激发出蓝相液晶在非显示光子学应用领域更多的研究灵感;若能起到进一步促进该领域发展的作用,笔者将感到幸甚之至!

关 键 词:蓝相液晶;超结构;材料设计;光子器件

中图分类号:0753+.2 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20173205.0325

Progresses on the researches of blue phase liquid crystal materials and photonic devices

LIU Zhen, SHEN Dong, WANG Xiao-qian, ZHENG Zhi-gang*

(College of Physics, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Blue phase liquid crystal, exhibiting optical isotropic, selective reflection and fast response, has attracted a cumulative attention due to its elegant three-dimensional self-organized helical superstructure. Such fantastic properties enable the applications on not merely displays, but the diverse advanced photonic devices. In the recent years, tremendous endeavors were contributed on photonic applications of blue phase liquid crystal in China mainland, ranging from the materials, with excellent thermal stability and significant electro-optical performances, to the devices, such as diffraction phase grating, phase modulator, lens, variable optical attenuator and mirror-less laser, which boost the developments and booms of the relevant researches and industries. Herein, we summarize some representative works, including the preparation and characterization of materials and the design and developments of novel photonic devices, for further inspiring more valuable ideas on blue phase applications

收稿日期:2016-12-20; **修订日期:**2017-01-02.

基金项目:国家自然科学基金(No.61435008, No.61575063);上海市浦江人才计划(No.16PJ1402200);上海市青年科技启明星计划(No.17QA1401100)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No. 61435008, No.61575063); Shanghai Pujiang Program(No.16PJ1402200); Shanghai Rising-Star Program (No.17QA1401100)

* 通信联系人, E-mail: zgzheng@ecust.edu.cn

beyond display. We will be pleasure if this review can promote the developments of the relevant fields.

Key words: blue phase liquid crystal, superstructure, material design, photonic devices

1 引言

蓝相液晶(BP)是一种双螺旋三维超结构材料,通常存在于高手性体系中。液晶分子在手性剂提供的扭曲力的作用下,自组装形成具有双螺旋结构的双扭曲圆柱。根据双扭曲圆柱的排列方式的不同,蓝相大致可以分为三个子相态,分别为体心立方排列的BPI,简单立方排列的BPII,以及无规则排列的雾状相BPIII^[1-2]。由于蓝相这种复杂的三维结构,宏观上液晶分子没有平均指向矢,因此蓝相液晶具有光学各向同性的特点。然而,蓝相液晶的螺旋结构会形成折射率的周期分布,从而导致布拉格反射。不同的晶面的布拉格反射波长不同,所以在偏光显微镜下观察到的蓝相呈现彩色碎片结构^[3]。

由于蓝相具有快速响应的特性,首先想到的是将蓝相液晶运用于显示领域,这样可以大大改善液晶显示器的动态模糊,提高显示器的刷新频率。针对蓝相液晶显示,目前有一系列的优化改进以及创新的工作,创造了丰硕的成果^[4-35]。然而,显示对于液晶的应用而言仅仅是“冰山一角”,蓝相液晶的快速响应,选择性反射,及其特有的软光子晶体特性使她在光子器件领域有着更多的应用。但是蓝相也有其致命的缺点。通常来说,单靠手性剂扭曲力形成的蓝相液晶只有1~2K的温宽,大大限制了蓝相液晶的应用。除此之外,由于蓝相液晶的电场响应主要是由于Kerr效应,电致双折射比较低,从而导致在一些光子器件中不能达到最大幅度的折射率调制。围绕这些问题,近些年中国大陆的科研人员在蓝相液晶材料的制备与应用表征以及蓝相液晶新型光子学器件方面进行了卓有成效的努力,获得了一批具有国际显示度的代表性成果。同时,政府和企业对蓝相液晶的关注也与日俱增,2010年龙腾光电有限公司联合北京大学、南京大学、上海交大、华东理工大学以及河北工业大学开展蓝相液晶显示问题的攻坚研究,并于2012年底成功点亮了国产第一块5.2 in(1 in=2.54 cm)蓝相液晶显示屏;一批具有前瞻性和应用意义的蓝相液晶相关研究课题也

相继获得了来自国家自然科学基金委等机构的资助,为蓝相液晶多角度、多方面的研究奠定了物质基础。本文从蓝相液晶材料的设计、制备、性能表征、光子器件物理以及性能等方面,对上述代表性工作进行简要概括,希望此文能够给予行业以及科研领域更多参考,亦希望蓝相液晶能获得来自其他领域更为广泛的关注。

2 蓝相液晶功能材料

2.1 聚合物稳定蓝相液晶单体材料

在众多稳定蓝相液晶结构,拓宽蓝相温宽的方法中,聚合物稳定是最有效的方法之一^[36]。Kikuchi等人在2002年发表的文章中提到了在蓝相液晶体系中掺杂可聚合单体,并在蓝相状态下通过紫外光曝光聚合,形成存在于蓝相晶格缺陷中的高分子网络,保证了蓝相体系的热力学稳定,首次将蓝相温宽拓宽到60 K,这种稳定蓝相结构的方法称为聚合物稳定蓝相液晶(Polymer-stabilized Blue Phase, PSBP)^[37]。在此基础上,国内通过自主设计聚合物单体,不仅在原有基础上拓宽了蓝相的温宽^[3],并且发现了新的双稳态效应^[38]。另外,一般来说,虽然PSBP有着较宽的温宽,但是由于高分子网格对液晶分子的锚定力比较强,所以驱动电压比较高。因此,一些课题组通过单体材料手性的引入以及稀释剂单体的掺杂的方法,降低驱动电压,提升了PSBP的电光性能^[39-40]。

郑致刚等人在2012年发表的文章中报道了一种新的聚合物单体PTPTP_n(如图2所示)^[3],其中 n 代表单体两端烷基链的碳原子的个数。将制备得到的PTPTP₃和PTPTP₆以质量百分比1:1的比例混合,再与交联剂2-EHA以质量百分比2:1的比例混合得到的新的单体体系可以在紫外曝光聚合后使得蓝相温宽拓宽至73K,并且在-35℃的极端温度下仍然稳定(显微结构如图1所示)。除此以外,这种低温蓝相液晶在-35℃的低温下仍然保证良好的电光特性,具有亚毫秒的响应时间(上升时间:391 μs;下降时间:789 μs),以及可观的Kerr系数(2.077 V/nm²),保证

了聚合物蓝相液晶在极端低温条件下的使用。另外,在 PTPTP_2 与 PTPTP_6 的混合单体稳定的蓝相体系中,发现了双稳态效应^[38]。由于单体较长的烷基链使得其聚合后相对低的聚合密度导致形成的高分子网络的弹性能较低从而容易被外电场破坏的缘故,通过快速或慢速加电和撤电的方法可以得到手性向列相和蓝相两个稳态,驱动方法如图3。由于在未取向的情况下,蓝相在宏观上呈现透明状态,而手性向列相则是焦锥态,宏观上呈现散射状态。工作时通过脉冲信号实现材料从其中一个稳态到另一个稳态的转变,脉冲时间由相转变时间决定,因此使得大多蓝相液晶光子器件在工作过程中不需要持续加电,大大降低了器件的功耗。

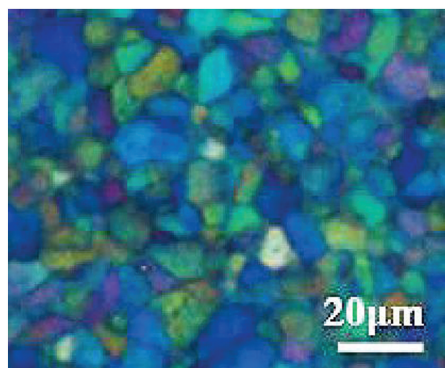


图1 蓝相液晶彩色碎片结构^[3]

Fig.1 Colorful platelet texture of blue phase liquid crystal^[3]

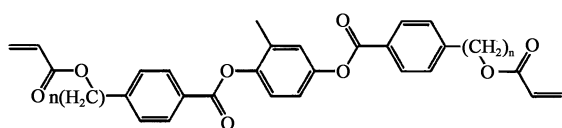


图2 PTPTP_n 的化学结构^[3]

Fig.2 Chemical structure of PTPTP_n ^[3]

在单体上引入手性基团是一个改善 PSBP 电光性能的一个有效方法。Li 等人在蓝相体系中掺杂了一种含有手性的单体 C5011,将体系的部分扭曲力转移到高分子网格中^[40]。由于单体含有手性,为了得到相同的扭曲力,纯手性剂的含量就可以下降,这样液晶分子自身的扭曲力可以降低。在电场的驱动下,为了让液晶分子沿电场方向排列所需要的这一部分解旋的电场能量更少,从而使得该 PSBP 的驱动电压仅为 $3.9 \text{ V}/\mu\text{m}$,并具有高达约为 $16.5 \text{ nm}/\text{V}^2$ 的 Kerr

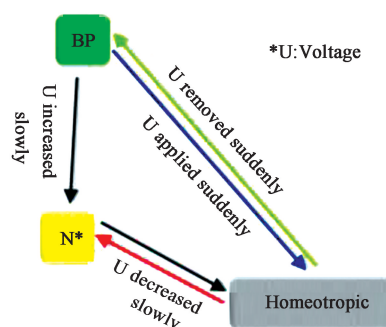


图3 双稳态聚合物稳定蓝相液晶的相转变图示^[38]

Fig.3 Corresponding phase transition scheme of bi-stable PSBPLC^[38]

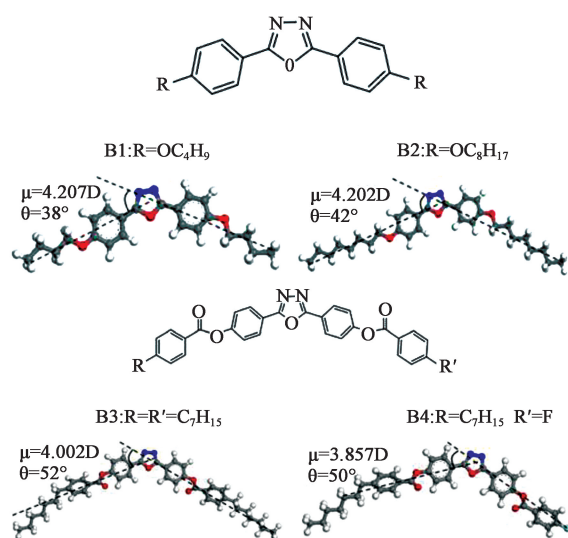
系数。

另一个降低驱动电压,提高 Kerr 系数的方法是在体系中添加含有稀释剂性质的可聚合单体。朱吉亮等人将一种稀释剂单体 NVP 加入到聚合物稳定蓝相体系中,降低了高分子网格与蓝相双扭曲圆柱之间的界面能,将 Kerr 系数提高了 54%。同时,由于体系的粘度也降低,从而使得材料的下降时间降低了 23%^[39]。但是由于较低的界面能,液晶分子难以在撤电过程中恢复到原有的状态,所以在稀释剂含量增加的情况下,迟滞效应也会更加明显。

2.2 弯曲型分子诱导蓝相液晶

与利用可聚合单体聚合形成的高分子网络稳定蓝相缺陷不同,弯曲型分子掺杂的小分子体系同样可以诱导并稳定蓝相结构,并且制备过程也相对简单。在体系扭曲力不足以使得液晶分子自组装形成蓝相的时候,弯曲型分子几何构型的双轴性特征可以诱导蓝相双螺旋结构的形成。目前报道的该类分子主要以噻吩、恶二唑或者苯环作为分子弯曲核。近期,杨魏强等人已经使弯曲型分子诱导的蓝相液晶温宽达到了 58 K,温度区间 $14^\circ\text{C} \sim 72^\circ\text{C}$,做到了室温稳定^[41]。

郑致刚等人在蓝相液晶中掺杂了恶二唑类弯曲型分子(如图4所示),得到的蓝相温宽达到了 29 K ^[42]。通过实验发现,弯曲型分子的掺杂可以使得体系的界面张力降低,提高体系的弹性常数,并且减小蓝相液晶的缺陷半径,从而减小了双扭曲液晶分子与缺陷之间的弹性能,有利于双螺旋结构的稳定。从弯曲型分子的几何结构上来看,更大的分子双轴性以及偶极矩更利于稳定蓝相结构。这就需要弯曲型分子有更长的刚性核以及更

图 4 弯曲型分子的化学结构和原子模型^[42]Fig.4 Chemical structures and atomistic models of bent-shaped molecules^[42]

大的弯曲角度。在之后的工作中,该小组在之前的基础上又讨论了尾链长度对诱导蓝相的影响^[43-44],结果发现尾链的长度并非与温宽成正比,太长的尾链会导致分子构型变形,弯曲角度产生变化,而弯曲角度的多样性对诱导蓝相是不利的。王玲等人在恶二唑类弯曲型分子诱导蓝相的工作中讨论了弯曲型分子的构型、含量、溶解度对蓝相温宽的影响^[45-46]。同样发现更大的弯曲角度和溶解度有利于拓宽蓝相温宽。除此以外,弯曲型分子是否对称对蓝相的温宽和电光特性也有很大影响。王欣等人发现,虽然弯曲型是否对称在稳定蓝相结构上的效果差别不大,但是对称型的弯曲型分子与主体液晶的相容性更好,而更高的掺杂比例是有利于蓝相结构的稳定的。另外,由于非对称弯曲型分子相比对称性弯曲型分子具有更大介电各向异性,因此在电光特性方面表现更好^[47]。

为了更好地拓宽蓝相温宽,在弯曲型分子的尾部加上可聚合基团,在蓝相状态下通过紫外曝光使弯曲型分子聚合,进一步提高体系弹性常数是一个可行的方法。诸戈等人发现,对具有烯丙基尾部的恶二唑类弯曲型分子进行紫外曝光,可以将蓝相温宽从原有的 6.2 K 拓宽到 10.2 K^[48]。在此基础上,杨魏强等人将烯丙基尾部替换为丙烯酸尾部,并增加了两臂刚性体的长度,在紫外曝光之后得到了温宽高达 58 K 的蓝相^[41]。这是目

前为止弯曲型诱导蓝相达到的最大温宽。

除了恶二唑类的弯曲型分子,噻吩中心^[49-50],以及苯环中心的弯曲型分子同样可以诱导蓝相结构。张卫锴等人将分支尾链引入噻吩中心的弯曲型分子中,得到了 20.4 K 的蓝相温宽^[50]。另外,刘海鹏等人制备得到的苯环中心侧链氟原子取代的弯曲型分子的温宽达到了 48.6 K^[51]。

2.3 氢键诱导蓝相结构

在液晶体系中引入质子给体和质子受体从而使分子间存在氢键也可以诱导蓝相结构,拓宽蓝相温宽。由于相比于分子之间的范德华力,氢键的相互作用力更强,有利于增加蓝相体系的弹性常数,从而得到一个更稳定的蓝相结构。

何万里等人采用手性氟取代烷氧基苯甲酸与吡啶衍生物作为质子给体与质子受体,形成的氢键液晶体系可以自组装形成温宽为 23 K 的蓝相^[52]。通过调整给体与受体的比例,蓝相的温宽也会不同。值得注意的是,一般来说,考虑到氟原子的引入会增加分子宽度,不利于液晶相的形成,但是却形成了 C-H...F 这一弱氢键,有利于稳定蓝相结构。另外氟原子也使得苯环的电子云密度降低,使得液晶分子能够好地自组装为蓝相。在这之后,何万里等人又制备得到了苯乙烯酸衍生物氢键液晶。这种液晶分子不但具有氢键特性,可以通过调整给体与受体的比例优化蓝相温宽,而且其分子中间部分为柔性链的分子构型类似弯曲型分子,同样有利于蓝相温宽的拓宽^[53]。另外,带有手性的氢键液晶分子以及侧链氟取代的芳香酸衍生物二聚氢键分子同样被证明可以诱导蓝相结构,其蓝相温宽达到了 20 K,并且在电场作用下可以反复驱动^[54-55]。

除了对液晶主体进行分子设计引入氢键外,对液晶体系进行氢键分子的掺杂在拓宽蓝相温宽的研究中也取得了很大的进展。2014 年,张宝砚课题组在以薄荷醇为手性中心的液晶主体中掺杂了一种没有手性以及液晶相的棒状氢键分子,将原先不存在蓝相的液晶体系成功诱导出蓝相,并且温宽高达 45 K,并对其诱导机理进行了研究^[56]。由于氢键之间不存在电子云,所以也没有一个固定的键长和成键方向。因此在掺杂了氢键分子的液晶体系中,本应两个平行的分子之间由于氢键的挤压会形成一定的角度,成为了一个扭曲的状态,从而诱导了双扭曲圆柱的产生,最终形

成蓝相(如图 5 所示)。此外,尾端为分支柔性链的单体与氢键分子掺杂共同作用的蓝相体系也被郭金宝等人发现,具有 13 K 的蓝相温宽^[57]。

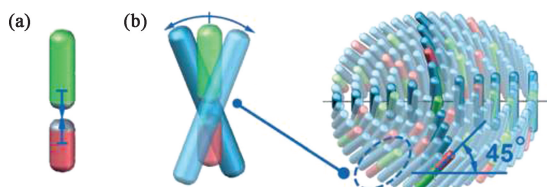


图 5 (a)氢键分子的图示;(b)氢键分子对相邻主体液晶分子的排列的影响以及分子作用力形成的双螺旋排列^[56]

Fig.5 (a) Schematic representation of the hydrogen bonded molecules. (b) The arrangement of adjacent molecules effected by hydrogen bonded molecules and the double-twisted arrangement caused by intermolecular interaction^[56]

2.4 偶氮基团的引入对蓝相诱导以及光谱调制 的研究

偶氮基团由于在光照条件下可以产生顺反异构,所以是一种典型的光控材料。一般来说,具有

偶氮基团的分子,在顺式状态下呈现弯曲状,在反式状态下呈现直棒状。而反式到顺式以及顺式到反式的光致异构可以分别通过照射紫外光和可见光(532 nm)来实现。在顺反异构的过程中,不但分子的构型会发生变化,对于一些分子,其所引入的扭曲力也会变化。因此,掺杂含有偶氮基团的分子,不但可以通过特定光照实现蓝相的产生与消失,还可以调制蓝相体系的扭曲力,进而调制蓝相液晶的反射特征波长,这在光子器件的应用中是非常有意义的。

文莹等人在蓝相体系中掺杂了一种偶氮苯分子(如图 6 所示)^[58],发现通过紫外曝光,偶氮苯分子从反式变为顺式的过程中,会经历 3 个相态,蓝相,手性向列相,最终变成各项同性相,并且用 532 nm 的绿光进行照射时,可以有相反的调制过程。究其原因主要在于两方面:一方面,光致异构导致了掺杂物双轴性的变化;另一方面,从反式到顺式,掺杂物由于其分子构型的变化打乱了液晶分子的排列状态,最终液晶相消失。同样地,张其锦课题组将一种偶氮苯中心,两端连接胆固醇基团的光敏偶氮苯分子 DCAZO2(如图 7 所示)掺

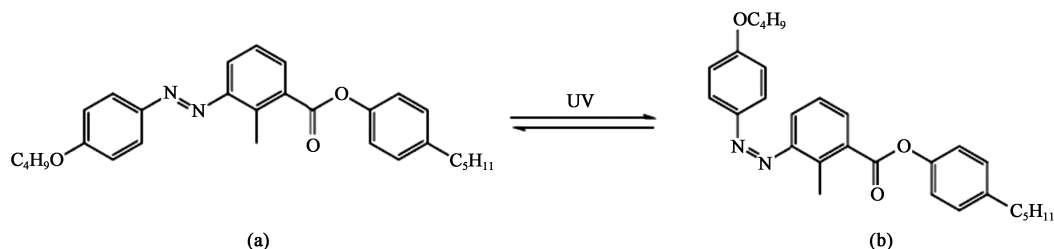


图 6 弯曲型偶氮苯的分子结构。(a)反式状态;(b)顺式状态^[58]

Fig.6 Molecular structures of azobenzene

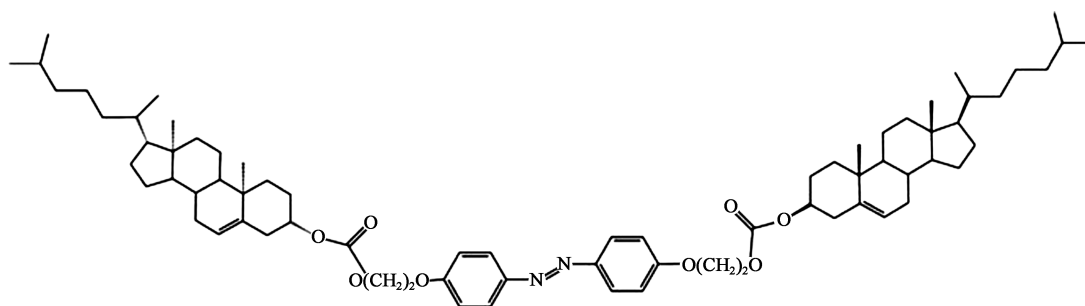


图 7 DCAZO2 的分子结构^[59]

Fig.7 Molecular structure of DCAZO2^[59]

入原先不具备蓝相的手性液晶体系中,通过紫外与可见光照射控制液晶相态^[59]。与文莹等人不同的是,在紫外曝光的过程中,由于分子顺反异构导致的相态变化为手性向列相转变为蓝相,继续照射会再次转变为手性向列相。手性向列相到蓝相的转变主要是由于分子由反式变为顺式,分子有直棒状变为弯曲型,双轴性的产生诱导了蓝相的自组装。然而,持续的紫外曝光使得弯曲型分子的浓度上升,反而会打乱蓝相的排列再次形成手性向列相。所以顺反异构在 79%~18% 时为蓝相状态,其余情况为手性向列相。另外,由于 DCAZO2 在顺式与反式状态下的扭曲力变化不大,分别为 $10.7 \mu\text{m}^{-1}$ 以及 $10.5 \mu\text{m}^{-1}$,因此不存在蓝相的反射波长调制。

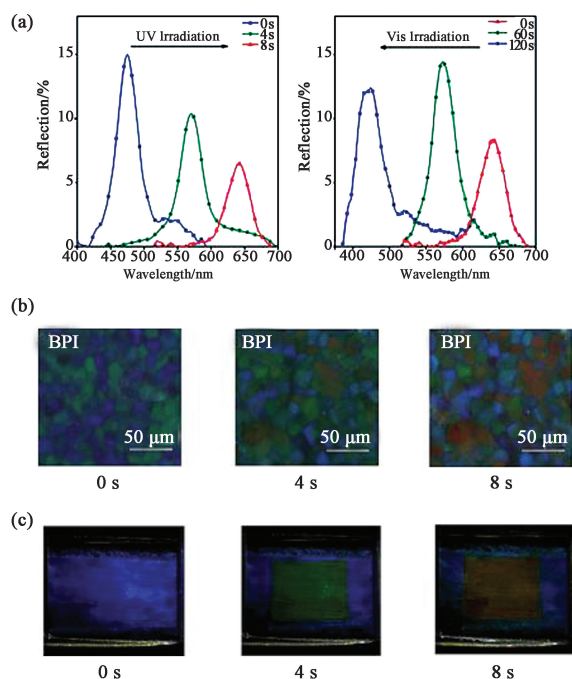


图 8 氢键手性偶氮苯掺杂蓝相液晶的光控反射波长调制。(a) 365 nm 和 450 nm 单色光照射下的反射光谱变化;(b) 365 nm 紫外光照射下的显微结构变化;(c) 相应的宏观照片^[61]

Fig. 8 Optical tuning of hydrogen-bonded chiral azobenzene molecules doped blue phase liquid crystal. (a) Reflection spectra under 365 nm and 450 nm light irradiation. (b) POM images under 365 nm light irradiation. (c) The corresponding images^[61]

郭金宝等人将偶氮基团引入一种苯环中心的氢键排列的弯曲型分子的两臂中。结果发现,在

稳定了蓝相结构的同时,在原有的弯曲型分子的两臂上通过光照形成的光致异构能够进一步调制蓝相的反射波长^[60]。其温宽为 16.7 K,波长调制范围超过 20 nm,并且可以进行反复调制。之后郭金宝等人又报道了另一种氢键手性偶氮苯掺杂的蓝相液晶^[61],温宽最高可以达到 21 K,反射色的调制范围为 473~642 nm,高达 169 nm。光谱在紫外光的照射下产生红移,在可见光的照射下蓝移(如图 8 所示)。并且,这种材料的光敏性很好,紫外光照射 8 s 就可以达到最大幅度波长的调制,而可见光需要 120 s。另外,偶氮二聚体掺杂的蓝相体系也可以调制蓝相的反射波长,调制范围为 80 nm,最大幅度波长调制速率紫外光照射为 25 s,可见光照射为 50 s^[62]。

2.5 纳米颗粒掺杂蓝相的研究

拓宽蓝相温宽一个主要思想是稳定其晶格缺陷,而纳米颗粒的尺寸正好与缺陷相匹配,所以对蓝相体系进行纳米颗粒掺杂从而拓宽温宽的工作也被国内的课题组多次报道,并且发现了纳米颗粒掺杂蓝相液晶的其他优秀性质。

2012 年,王玲等人报道了 ZnS 纳米颗粒掺杂的蓝相液晶,发现只需要掺杂少量的 ZnS 纳米颗粒(质量百分比 0.5%~0.7%)就可以得到温宽为 15.6 K 的蓝相液晶^[63]。令人惊奇的是,在电光响应特性方面,这种蓝相液晶具备零迟滞的特性,并且驱动电压要比 PSBP 要低。33 nm 的 ZnS 纳米颗粒在蓝相自组装的过程中由于能量最低原理会填补在缺陷中,使得缺陷的体积以及自由能被抑制,从而拓宽了蓝相温宽(如图 9 所示)。另一方面,缺陷与 ZnS 之间的弹性作用力也改善了其电光特性。以此为基础,王玲等人又报道了相比于 ZnS 纳米颗粒更优秀的 BaTiO₃ 铁电纳米颗粒掺杂蓝相液晶^[64]。由于 BaTiO₃ 在电场作用下的诱发偶极,可以在液晶体系中产生内建电场,使得驱动电压相比 ZnS 纳米颗粒掺杂下降了 40%,并且保证了零迟滞、快速响应的特性以及 16.7 K 的蓝相温宽。之后,王玲等人又将这两种纳米颗粒掺杂到聚合物稳定蓝相体系中,使得 PSBP 的电光特性有了进一步的改善^[65]。而续晓婉等人则将这种纳米颗粒掺杂的聚合物蓝相液晶的优秀电场响应性质与蓝相的布拉格反射特性相结合,报道了一种低电压驱动的蓝相液晶反射式显示^[66]。除了 ZnS 与 BaTiO₃, PbS 纳米颗粒同样被证明

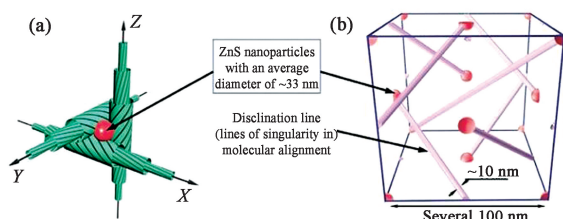


图9 (a) 掺杂了 ZnS 纳米颗粒的双扭曲圆柱之间的缺陷核;(b) ZnS 纳米颗粒稳定蓝相 I 的晶格缺陷^[63]

Fig.9 (a) Disclination core between the double-twisted cylinders doped with ZnS NPs. (b) Disclination lattices of BPI stabilized by the ZnS^[63]

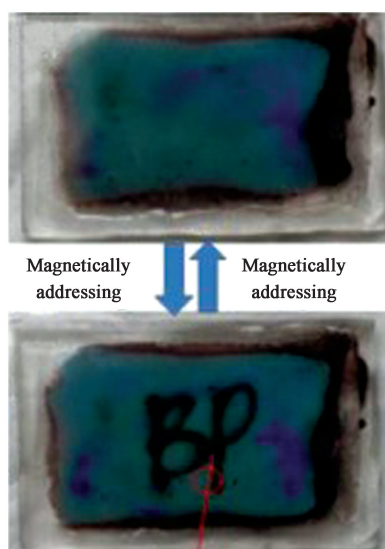


图10 Fe_3O_4 纳米颗粒掺杂蓝相液晶的磁记录与磁擦除^[68]

Fig.10 Magnetically addressing and erasing of Fe_3O_4 nanoparticle doped blue phase liquid crystal^[68]

了可以稳定蓝相结构^[67]。

除了拓宽蓝相温宽,优化电光特性,何万里等人最近报道了一种磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒掺杂蓝相液晶^[68]。它不但具有 8 K 左右的蓝相温宽以及更低的驱动电压,由于 Fe_3O_4 纳米颗粒是一种铁磁流体,在磁场作用下会产生漂移,所以该蓝相液晶还具备磁场调控的特性。当磁性笔在液晶盒的外表面记录信息时,蓝相体系中的 Fe_3O_4 会被吸引到液晶盒的内表面,与未被记录信息的区域从而形成高对比,从而实现了一种磁场驱动光开关(如图 10 所示)。在液晶盒另一面施加磁场,可以

将聚集在内表面的 Fe_3O_4 吸引到蓝相体系中,重现这部分蓝相,便可以实现信息的擦除。可见这种基于磁场驱动的可擦写磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒掺杂蓝相液晶显示是零功耗的。

2.6 功能化石墨烯掺杂蓝相液晶的研究

与纳米颗粒掺杂蓝相液晶相似,功能化石墨烯掺杂蓝相液晶也具有拓宽蓝相温宽,降低驱动电压从而提升 Kerr 系数。

倪水彬等人在 2014 年报道了一种聚苯胺功能化石墨烯(G-PANI)掺杂 PSBP^[69]。通过实验发现,在聚合前,随着 G-PANI 的浓度增加,蓝相的温宽也会增加,最大能到 6.6 K。其稳定机理与纳米颗粒掺杂蓝相液晶相似,功能化石墨烯会在蓝相自组装过程中自发存在于蓝相的晶格缺陷中,从而减小了缺陷体积,降低了缺陷的自由能,进而拓宽了蓝相温宽。另外,一般来说 PSBP 体系由于较高密度的高分子网格,驱动电压会比较高。而这种 G-PANI 掺杂的 PSBP 体系的驱动电压则大大下降,由于 G-PANI 增加了高分子网格的导电性,提高了加电状态下体系的有效电场,减少了电场损失,导致其 Kerr 系数上升了 55%。

之后,在最近发表的文献中,张卫锴等人将氨基偶氮苯改性的石墨烯(RGO-Az)掺杂到蓝相体系中,温宽从纯蓝相的 3.6 K 拓宽到了 5.9 K。虽然温宽的拓宽并不明显,但是 RGO-Az 具有良好的热稳定性,通过多次升降温操作,蓝相出现的温域都不会发生影响。

3 蓝相液晶光子器件方面的发展

3.1 基于电极设计的蓝相液晶光子器件

蓝相的三维手性微纳超结构使得其具有快速响应以及光学各项同性的性质。这使得蓝相液晶在光子器件的上具有良好的应用前景。国内通过电极设计的方法,得到了一系列可以产生光栅^[70-72]、艾里光束^[73]、涡旋光束^[74]等效果的光子器件。利用电极设计制成的光子器件除了都具备快速响应的性质,衍射效率也比较高。如果使用垂直电场驱动(VFS)一般还都具备偏振无依赖的特性。

朱吉亮等人将 PSBP 充入由两个栅状电极正交排列的液晶盒中,在垂直电场的驱动下便得到

一种快速响应,偏振无依赖的二维相位型光栅,而将其中一块玻璃基板改为全电极覆盖的 ITO 玻璃,则可以得到相同性质的一维相位型光栅^[70]。在电场作用下,上下两基板电极重叠区域的蓝相折射率为 n_i ,而其他区域仍然保持蓝相的固有折射率 n_{is0} ,从而产生光栅效果。这种光栅在一维模式下的衍射效率达到了 38.7%,二维模式下达到 17.8%。想要得到一个在一维和二维之间可以通过电场直接切换的光栅,则需要面内驱动 (IPS) 的方法^[71]。在正交栅状电极液晶盒中通过对一块/两块基板进行 IPS 电场驱动,就能将光栅模式在一维/二维之间来回切换(如图 11 所示)。但是由于 IPS 驱动会引入横向电场,因此这种光栅是偏振依赖的。另外,在一侧交错型双梳状电极,另一侧全电极覆盖的液晶盒中对填充的蓝相材料进行 VFS 驱动,则可以得到光栅周期可变的一维光栅^[75]。光栅周期通过对交错型双梳状电极的半驱动或者全驱动来改变。该光栅同样具备快速响应,偏振无依赖的特性。

除了光栅方面的应用,利用光刻法对 ITO 电极进行特定图案的设计,在电场下形成与图案相

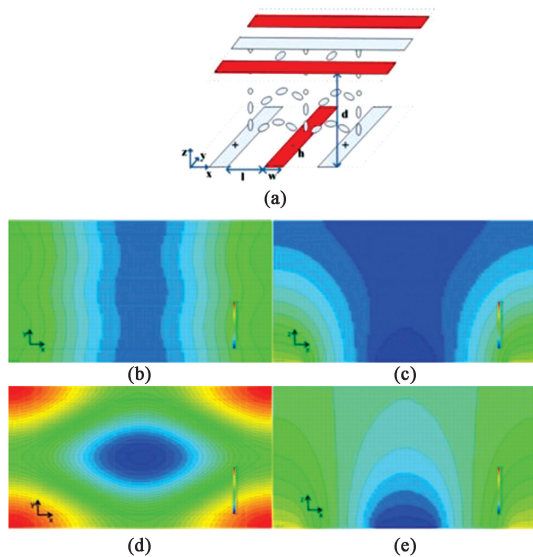


图 11 (a) 一维/二维可切换蓝相液晶光栅器件结构示意图;(b) (c) 下基板加电和 (d) (e) 上下基板同时加电状态下的电场分布^[71]

Fig.11 (a) Schematic diagram of 1D/2D switchable blue phase liquid crystal grating. The electric field distribution of the cell when voltage applied;(b) (c) on the bottom substrate and (d) (e) both substrates^[71]

同的电场分布,从而驱动蓝相形成折射率差异,也可以制成各种各样的位相型光子器件。罗丹等人通过光刻法制得具有立方相位调制的艾里波包图案的 ITO 电极的液晶盒,蓝相在这种电极所产生的垂直电场下驱动产生折射率差,在激光通过该液晶盒后产生衍射,得到了艾里光束^[73]。而葛士军等人则将达曼光栅与叉形光栅相结合,使用特别设计的掩模版对 PSBP 体系进行曝光得到了各衍射级次光强相等的涡旋光束(如图 12 所示)^[76]。

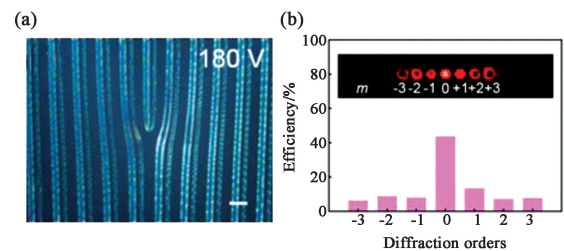


图 12 (a) 180 V 垂直电场作用下的聚合物稳定蓝相达曼涡旋光栅 (PSBPDVG) 的显微结构,白色标尺为 100 μm ; (b) PSBPDVG 的衍射图以及各级次的光强分布^[74]

Fig.12 (a) POM of polymer stabilized blue phase Damann vortex grating with 180 V applied in VFS mode. The scale bar is 100 μm (b) The diffraction patterns and light energy distribution of diffraction orders of the PSBPDVG^[74]

3.2 聚合物混合型蓝相液晶光子器件

聚合物除了可以稳定蓝相缺陷,拓宽蓝相温宽之外,由于 PSBP 与纯蓝相液晶之间 Kerr 系数不同,在相同的电场作用下会引入不同的电致双折射,因此基于聚合物的混合型蓝相光子器件可以通过对聚合物体系图案化曝光制得。相比电极设计得到的衍射型光子器件,聚合物混合型蓝相液晶光子器件的制备方法更为简单,制备条件不太严格,但是驱动电压较高,衍射效率较低。由于大多采用 VFS 模式驱动,所以大多具备偏振无依赖的特性。聚合物的参与增加了体系的弹性,使得上升下降电压都能保证亚毫秒的响应时间。

袁亚超等人通过全息干涉的方法对 PSBP 体系进行曝光聚合,形成了聚合物密度周期变化的 PSBP^[77]。在 VFS 驱动下,聚合物密度高的部分

相比聚合物密度低的部分对液晶的锚定力更强,同时液晶沿着电场排列的阻碍也越强,从而表现为 Kerr 系数更小,进而导致在场强相同的情况下,聚合物密度高的区域的电致双折射要低于聚合物密度低的区域。这样的折射率差最终导致了相位光栅的效果。该光栅在 $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的电场下的衍射效率为 19.7% 。

除了做栅状结构,通过全息干涉的方法还能对蓝相体系进行菲涅尔半波带图案的曝光,得到聚合物混合型蓝相液晶菲涅尔透镜^[78](如图 13 所示)。其衍射效率为 9.3% ,与理论值的 41% 差距较大,这主要是由于曝光区域与非曝光区域之间电致双折射差异较小。通过模板化的方法可以改善其衍射效率^[79],将衍射效率提升至 25% 。主要原因在于通过模板化的方法,液晶较难渗透到聚合物高密度区域,受到电场调制的只是未受到聚合区域的液晶,从而增加了电致双折射差,进而提高了衍射效率。

另外,葛士军等人通过掩模板覆盖曝光的方法,对蓝相液晶体系进行叉形光栅图案的曝光,制得可以产生涡旋光束的相位型衍射器件^[74]。

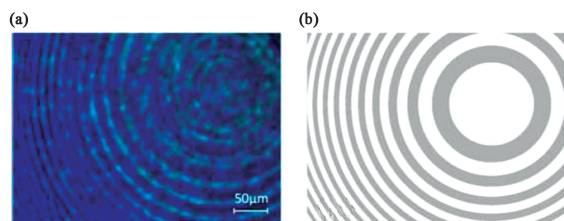


图 13 (a) 聚合物稳定蓝相液晶菲涅尔透镜的显微结构; (b) 从空间光调制器上读取到的光分布图案^[78]

Fig. 13 (a) POM of PSBPLC Fresnel lens. (b) Light pattern loaded on the spatial light modulator^[78]

3.3 蓝相液晶随机激光

蓝相液晶的随机激光^[80-81]与普遍认识的光子禁带(PBG)蓝相液晶激光^[82-87]不同,其出射波长并不是由蓝相的光子禁带所决定的,而是由于蓝相晶畴对光子的散射路径所决定的。光子的散射路径形成一个固定的回路,因此产生一个类似谐振腔的效果。体系中的染料作为增益介质,泵浦激光作为外界激励元,最终形成了蓝相液晶随机激光的出射(如图 14a 所示)。

王玲等人在最近发表的文章上首次报道了

一种蓝相液晶的双色随机激光,并且通过调整入射光的偏振态来改变两个波段的激光出射强度^[81],出射激光光谱图如图 14b 所示。王玲等人认为,蓝相随机激光双色的产生是由于染料存在单体和二聚体聚集。由泵浦激光激发染料单体出射的随机激光是短波波段的,而长波波段的激光出射是由于染料二聚体吸收了染料单体受激发射的荧光能量而导致的。对于入射光偏振态可以改变两波段的出射强度这一现象,王玲等人认为对于一个散射系统,本身就对入射光的初始偏振态敏感,从而导致受激光子产生以及散射路径的不同,自然出射强度也会受到影响。另外,染料单体和二聚体的重吸收作用以及频率效应导致的共振波长分离也是该随机激光偏振态敏感的原因。

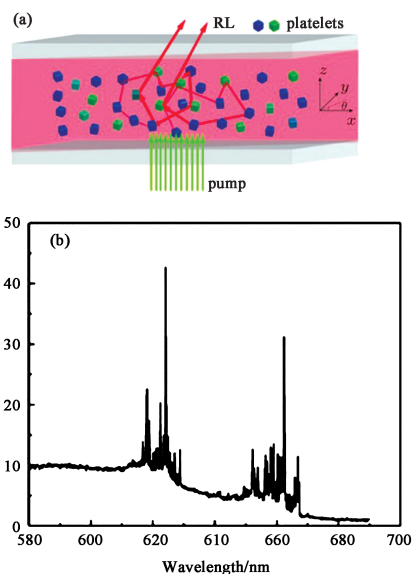


图 14 染料掺杂聚合物稳定蓝相液晶(a)多光散射的图示; (b)随机激光光谱^[81]

Fig. 14 (a) Schematic illustration of the multiple light scattering in the dye-doped PSBPLCs and (b) its random lasing spectra^[81]

3.4 蓝相液晶相位调制器以及可调光衰减器

蓝相在电场作用下液晶分子发生转动,趋向电场方向排列,从而导致折射率的变化。所以利用这一折射率的变化可以获得一种基于蓝相液晶的相位调制器。但是为了保证一定的分辨率,各像素电极之间会产生边缘场,由于边缘场是横向电场,不但会导致偏振依赖性的出现,而且对相位的精确调制也是不利的。严静等人通过数值模拟

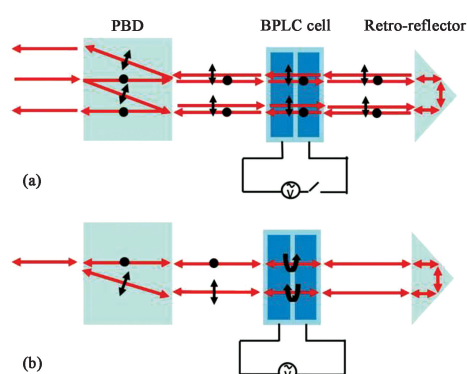


图 15 基于蓝相液晶的可调光衰减器的工作原理。

(a) 暗态; (b) 亮态^[90]

Fig. 15 Working principle of the BPLC-based variable optical attenuator. (a) dark state and (b) bright state^[90]

的方法研究了边缘场的影响,优化了液晶盒厚以及电极规格,并发现 O 模式偏振光更适合用于这种相位调制器^[88]。后来,严静等人通过特殊的外部紧密排列的光学系统搭建,使得光在该相位调制器中的光程变为原先的两倍,再补偿了边缘场影响的同时,优化了蓝相液晶相位调制器的驱动电压和分辨率^[89]。对于 532 nm 的波长,只需要 26.09 V 的电压就能获得 2π 的相位调制。

除了可见光波段的调制,蓝相液晶同样可以用于红外波段的调制。这就使得蓝相液晶的应用领域得以延伸至光通讯领域。诸戈等人通过巧妙的光学设计得到一种基于蓝相液晶的红外波段的可调光衰减器^[90],工作原理如图 15 所示。这种光衰减器的应用波段为 1 480 ~ 1 550 nm,并且不同电压下各波长的衰减平度均小于 0.4 dB,同时具有蓝相液晶特有的快速响应特性。

4 结 论

蓝相的分子排列结构决定了其特有的光学性能,对下一代偏振无依赖、高速响应、节能液晶光子学器件领域具有令人期待的应用价值。在科研机构与企业研究人员的共同努力下,目前国内在材料和光子学器件方面已经取得了一些令人瞩目的成果,对蓝相液晶的学术研究以及产业发展起到了一定的促进作用。但诸如材料的合成工艺、规模化制备、器件的加工成本、大尺寸器件的制造等问题仍然需要学术与产业的进一步合作,形成产、学、研共同合作共赢,相信创新元素的注入将使得蓝相液晶在更多的领域发挥其无可替代的作用,也将使得蓝相液晶在中国大地真正开花结果!

参考文献:

- [1] KIKUCHI H. Liquid crystalline blue phases[M]//KATO T. *Liquid Crystalline Functional Assemblies and Their Supramolecular Structures*. Berlin Heidelberg: Springer, 2008: 99-117.
- [2] HIGASHIGUCHI K, YASUI K, KIKUCHI H. Direct observation of polymer-stabilized blue phase I structure with confocal laser scanning microscope [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(20): 6326-6327.
- [3] ZHENG Z G, WANG H F, ZHU G, *et al.* Low-temperature-applicable polymer-stabilized blue-phase liquid crystal and its Kerr effect [J]. *J. Soc. Inf. Disp.*, 2012, 20(6): 326-332.
- [4] MAO J L, WANG J, FAN H X, *et al.* Low-voltage and high-transmittance blue-phase liquid crystal display with concave electrode [J]. *Liq. Cryst.*, 2016, 43(4): 535-539.
- [5] LI Y, HUANG S J, RONG N, *et al.* Transmissive and transreflective blue-phase LCDs With double-layer IPS electrodes [J]. *J. Disp. Technol.*, 2016, 12(2): 122-128.
- [6] DOU H, MA H M, SUN Y B. Optical simulation of in-plane-switching blue phase liquid crystal display using the finite-difference time-domain method [J]. *Chin. Phys. B*, 2016, 25(9): 094221.
- [7] MA H M, YANG R X, SUN Y B. The optical threshold and saturation voltage of blue-phase liquid crystal display with uniform operating electric field [J]. *Liq. Cryst.*, 2015, 42(12): 1743-1747.
- [8] LI Y F, MA H M, SUN Y B. Biaxial film design for full-colour, wide-view and high-contrast blue phase liquid crystal displays [J]. *Liq. Cryst.*, 2015, 42(1): 46-51.
- [9] FAN H X, WANG Q H, CUI J P, *et al.* Low voltage blue-phase liquid crystal display with triple-penetrating fringe fields [J]. *Liq. Cryst.*, 2015, 42(1): 41-45.
- [10] FAN H X, CUI J P, WANG Q H. High transmittance blue-phase liquid crystal display with improved protrusion

- electrodes [J]. *Liq. Cryst.*, 2015, 42(4): 481-485.
- [11] DOU H, MA H M, SUN Y B. Transmittance and reflectance of cholesteric and blue phase liquid crystal [J]. *Acta Phys. Sin.*, 2015, 64(12): 126101.
- [12] CHEN C P, LI Y, SU Y K, *et al.* Transmissive interferometric display with single-layer fabry-pérot filter [J]. *J. Disp. Technol.*, 2015, 11(9): 715-719.
- [13] ZHONG E W, NI S B, TAN J, *et al.* A transfective display using blue phase liquid crystal [J]. *J. Disp. Technol.*, 2014, 10(5): 357-361.
- [14] ZHAO Y L, SUN Y B, LI Y F, *et al.* Optimisation of blue-phase liquid crystal with protrusion [J]. *Liq. Cryst.*, 2014, 41(11): 1583-1594.
- [15] TANG P, CUI J P, FAN H X, *et al.* Blue phase dual-view liquid crystal display based on directional backlight system [J]. *J. Soc. Inf. Disp.*, 2014, 22(12): 652-657.
- [16] SUN Y B, ZHAO Y L, LI Y F, *et al.* Optimisation of in-plane-switching blue-phase liquid crystal display [J]. *Liq. Cryst.*, 2014, 41(5): 717-720.
- [17] SUN Y B, ZHAO Y L, LI Y F, *et al.* A low operating electric field blue-phase liquid crystal display with wedge protrusion [J]. *J. Disp. Technol.*, 2014, 10(9): 797-801.
- [18] SUN Y B, LI Y F, ZHAO Y L, *et al.* A low voltage and continuous viewing angle controllable blue phase liquid crystal display [J]. *J. Disp. Technol.*, 2014, 10(6): 484-487.
- [19] LI Y F, SUN Y B, ZHAO Y L, *et al.* A continuous viewing angle controllable blue phase liquid crystal display [J]. *J. Disp. Technol.*, 2014, 10(10): 827-831.
- [20] SU Z F, CHEN Y Q, LU J G, *et al.* High-transmittance polymer-stabilised blue-phase liquid crystal display with double-sided protrusion electrodes [J]. *Liq. Cryst.*, 2013, 40(7): 976-979.
- [21] LI P, SUN Y B, ZHAO Y L, *et al.* High transmittance blue-phase liquid crystal displays with slit-shaped electrode [J]. *Liq. Cryst.*, 2013, 40(10): 1417-1421.
- [22] LI P, SUN Y B, WANG Q H. A transfective and viewing angle controllable blue-phase liquid crystal display [J]. *Liq. Cryst.*, 2013, 40(8): 1024-1027.
- [23] CUI J P, LI Y, YAN J, *et al.* Time-multiplexed dual-view display using a blue phase liquid crystal [J]. *J. Disp. Technol.*, 2013, 9(2): 87-90.
- [24] ZHOU F, WANG Q H, WU D, *et al.* Polymer-stabilized blue phase liquid crystal display with slanted wall-shaped electrodes [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2012, 10(2): 002301.
- [25] YUAN L, CUI J P, LI D H, *et al.* Viewing angle switchable blue-phase liquid crystal display with low voltage and high transmittance [J]. *J. Soc. Inf. Disp.*, 2012, 20(12): 692-696.
- [26] LIU L W, CUI J P, LI D H, *et al.* A viewing-angle-controllable blue-phase liquid-crystal display [J]. *J. Soc. Inf. Disp.*, 2012, 20(6): 337-340.
- [27] LIANG D, LUO J Y, ZHAO W X, *et al.* 2D/3D switchable autostereoscopic display based on polymer-stabilized blue-phase liquid crystal lens [J]. *J. Disp. Technol.*, 2012, 8(10): 609-612.
- [28] CUI J P, ZHOU F, SONG C Q, *et al.* Low-voltage and high-transmittance blue-phase liquid-crystal device with slanted electrodes [J]. *J. Soc. Inf. Disp.*, 2012, 20(6): 347-350.
- [29] ZHOU F, CUI J P, WANG Q H, *et al.* A single-cell-gap transfective display using a blue-phase liquid crystal [J]. *J. Disp. Technol.*, 2011, 7(4): 170-173.
- [30] WU D, WANG Q H, ZHOU F, *et al.* Low voltage and high optical efficiency single-cell-gap transfective display using a blue-phase liquid crystal [J]. *J. Disp. Technol.*, 2011, 7(8): 459-462.
- [31] SONG C Q, WANG Q H, CUI J P, *et al.* Low voltage and high transmittance transfective display using polymer-stabilized blue-phase liquid crystal [J]. *J. Disp. Technol.*, 2011, 7(5): 250-254.
- [32] LIU L W, WANG Q H, CUI J P. A continuous-viewing-angle-controllable liquid-crystal display using a blue-phase liquid crystal [J]. *J. Soc. Inf. Disp.*, 2011, 19(8): 547-550.
- [33] CUI J P, ZHOU F, WANG Q H, *et al.* Transfective blue-phase liquid crystal display using an etched in-plane switching structure [J]. *J. Disp. Technol.*, 2011, 7(7): 398-401.

- [34] CUI J P, WANG Q H, ZHOU F. Transflective blue-phase liquid-crystal display with corrugated electrode structure [J]. *J. Soc. Inf. Disp.*, 2011, 19(11): 709-712.
- [35] CHEN Y Q, SUN Y B, YANG G Q. Low voltage and high transmittance blue-phase LCDs with double-side in-plane switching electrodes [J]. *Liq. Cryst.*, 2011, 38(5): 555-559.
- [36] 李江伟, 别国军, 高媛媛, 等. 聚合物稳定蓝相液晶用单体研究进展[J]. 液晶与显示, 2016, 31(3): 249-257.
- LI J W, BIE G J, GAO Y Y, *et al.* Advances on monomers used in polymer stabilized blue phase liquid crystal [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2016, 31(3): 249-257. (in Chinese)
- [37] KIKUCHI H, YOKOTA M, HISAKADO Y, *et al.* Polymer-stabilized liquid crystal blue phases [J]. *Nat. Mater.*, 2002, 1(1): 64-68.
- [38] ZHENG Z G, ZHANG D, LIN X W, *et al.* Bistable state in polymer stabilized blue phase liquid crystal [J]. *Opt. Mater. Express*, 2012, 2(10): 1353-1358.
- [39] ZHU J L, NI S B, SONG Y, *et al.* Improved Kerr constant and response time of polymer-stabilized blue phase liquid crystal with a reactive diluent [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102(7): 071104.
- [40] LI J W, DU W S, GAO A A, *et al.* Enlarging the Kerr constant of polymer-stabilised blue phases with a novel chiral monomer [J]. *Liq. Cryst.*, 2016, 43(7): 937-943.
- [41] YANG W Q, CAI G Q, LIU Z, *et al.* Room temperature stable helical blue phase enabled by a photo-polymerizable bent-shaped material [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(3): 690-696.
- [42] ZHENG Z G, SHEN D, HUANG P. Wide blue phase range of chiral nematic liquid crystal doped with bent-shaped molecules [J]. *New J. Phys.*, 2010, 12(11): 113018.
- [43] ZHENG Z G, SHEN D, HUANG P. The liquid crystal blue phase induced by bent-shaped molecules with different terminal chain lengths [J]. *New J. Phys.*, 2011, 13(6): 063037.
- [44] WANG H F, ZHENG Z G, SHEN D. Blue phase liquid crystals induced by bent-shaped molecules based on 1, 3, 4-oxadiazole derivatives [J]. *Liq. Cryst.*, 2012, 39(1): 99-103.
- [45] WANG L, YU L L, XIAO X, *et al.* Effects of 1, 3, 4-oxadiazoles with different rigid cores on the thermal and electro-optical performances of liquid crystalline blue phases [J]. *Liq. Cryst.*, 2012, 39(5): 629-638.
- [46] WANG L, HE W L, WANG M, *et al.* Effects of symmetrically 2, 5-disubstituted 1, 3, 4-oxadiazoles on the temperature range of liquid crystalline blue phases: a systematic study [J]. *Liq. Cryst.*, 2013, 40(3): 354-367.
- [47] WANG X, HE W L, YANG Z, *et al.* The effects of asymmetric bent-shaped compounds on the temperature range and electro-optical performances of liquid crystalline blue phases [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(112): 110750-110757.
- [48] ZHU G, LIN X W, HU W, *et al.* Liquid crystal blue phase induced by bent-shaped molecules with allylic end groups [J]. *Opt. Mater. Express*, 2011, 1(8): 1478-1483.
- [49] WANG L, HE W L, XIAO X, *et al.* Wide blue phase range and electro-optical performances of liquid crystalline composites doped with thiophene-based mesogens [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(6): 2383-2386.
- [50] ZHANG W K, HE W L, DI C C, *et al.* Effects of thiophene-based mesogen terminated with branched alkoxy group on the temperature range and electro-optical performances of liquid crystalline blue phases [J]. *Liq. Cryst.*, 2016, 43(4): 524-534.
- [51] LIU H P, SHEN D, WANG X Q, *et al.* Wide blue phase range induced by bent-shaped molecules with acrylate end groups [J]. *Opt. Mater. Express*, 2016, 6(2): 436-443.
- [52] HE W L, PAN G H, YANG Z, *et al.* Wide blue phase range in a hydrogen-bonded self-assembled complex of chiral fluoro-substituted benzoic acid and pyridine derivative [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(20): 2050-2053.
- [53] HE W L, WEI M J, YANG H, *et al.* Flexible H-bonded liquid-crystals with wide enantiotropic blue phases [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16(12): 5622-5626.
- [54] HE W L, YANG Z, CAO H, *et al.* Chiral hydrogen-bonded complex with different mesogens length and its effect on the performances of blue phase [J]. *Opt. Mater. Express*, 2016, 6(3): 868-875.
- [55] HE W L, WANG X, YANG Z, *et al.* Effect of the dimeric H-bonded mesogens of chiral acids on the mesogenic and optical properties [J]. *Liq. Cryst.*, 2016, 43(7): 874-885.

- [56] LI Y Y, CONG Y H, CHU H S, *et al.* Blue phases induced by rod-shaped hydrogen-bonded supermolecules possessing no chirality or mesomorphic behaviour [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(10): 1783-1790.
- [57] GUO J B, SHI Y, HAN X, *et al.* Stabilizing blue phases of a simple cyanobiphenyl compound by addition of achiral mesogen monomer with a branched end group and chiral hydrogen-bonded assemblies [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(5): 947-957.
- [58] WEN Y, ZHENG Z G, WANG H F, *et al.* Photoinduced phase transition behaviours of the liquid crystal blue phase doped with azobenzene bent-shaped molecules [J]. *Liq. Cryst.*, 2012, 39(4): 509-514.
- [59] WU Y P, ZHOU Y C, YIN L C, *et al.* Photoinduced liquid crystal blue phase by bent-shaped cis isomer of the azobenzene doped in chiral nematic liquid crystal [J]. *Liq. Cryst.*, 2013, 40(6): 726-733.
- [60] WANG J, SHI Y, YANG K, *et al.* Stabilization and optical switching of liquid crystal blue phase doped with azobenzene-based bent-shaped hydrogen-bonded assemblies [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(82): 67357-67364.
- [61] JIN O Y, FU D W, WEI J, *et al.* Light-induced wide range color switching of liquid crystal blue phase doped with hydrogen-bonded chiral azobenzene switches [J]. *RSC Adv.*, 2014, 4(54): 28597-28600.
- [62] CHEN X W, WANG L, LI C Y, *et al.* Light-controllable reflection wavelength of blue phase liquid crystals doped with azobenzene-dimers [J]. *Chem. Commun.*, 2013, 49(86): 10097-10099.
- [63] WANG L, HE W L, XIAO X, *et al.* Hysteresis-free blue phase liquid-crystal-stabilized by znS nanoparticles [J]. *Small*, 2012, 8(14): 2189-2193.
- [64] WANG L, HE W L, XIAO X, *et al.* Low voltage and hysteresis-free blue phase liquid crystal dispersed by ferroelectric nanoparticles [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(37): 19629-19633.
- [65] WANG L, HE W L, WANG Q, *et al.* Polymer-stabilized nanoparticle-enriched blue phase liquid crystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(40): 6526-6531.
- [66] XU X W, ZHANG X W, LUO D, *et al.* Low voltage polymer-stabilized blue phase liquid crystal reflective display by doping ferroelectric nanoparticles [J]. *Opt. Express*, 2015, 23(25): 32267-32273.
- [67] ZHANG X W, LUO D, LI Y, *et al.* PbS nanoparticles stabilised blue phase liquid crystals [J]. *Liq. Cryst.*, 2015, 42(9): 1257-1261.
- [68] HE W L, ZHANG W K, XU H, *et al.* Preparation and optical properties of Fe_3O_4 nanoparticles-doped blue phase liquid crystal [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18(42): 29028-29032.
- [69] NI S B, LI H J, LI S, *et al.* Low-voltage blue-phase liquid crystals with polyaniline-functionalized graphene nanosheets [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(9): 1730-1735.
- [70] ZHU G, LI J N, LIN X W, *et al.* Polarization-independent blue-phase liquid-crystal gratings driven by vertical electric field [J]. *J. Soc. Inf. Disp.*, 2012, 20(6): 341-346.
- [71] ZHU J L, LU J G, QIANG J, *et al.* 1D/2D switchable grating based on field-induced polymer stabilized blue phase liquid crystal [J]. *J. Appl. Phys.*, 2012, 111(3): 033101.
- [72] YAN J, XING Y F, LI Q. Dual-period tunable phase grating using polymer stabilized blue phase liquid crystal [J]. *Opt. Lett.*, 2015, 40(19): 4520-4523.
- [73] LUO D, DAI H T, SUN X W. Polarization-independent electrically tunable/switchable Airy beam based on polymer-stabilized blue phase liquid crystal [J]. *Opt. Express*, 2013, 21(25): 31318-31323.
- [74] GE S J, CHEN P, MA L L, *et al.* Optical array generator based on blue phase liquid crystal Dammann grating [J]. *Opt. Mater. Express*, 2016, 6(4): 1087-1092.
- [75] GAO L, ZHENG Z Z, ZHU J L, *et al.* Dual-period tunable phase grating based on a single in-plane switching [J]. *Opt. Lett.*, 2016, 41(16): 3775-3778.
- [76] GE S J, JI W, CUI G X, *et al.* Fast switchable optical vortex generator based on blue phase liquid crystal fork grating [J]. *Opt. Mater. Express*, 2014, 4(12): 2535-2541.
- [77] YUAN Y C, LI Y, CHEN C P, *et al.* Polymer-stabilized blue-phase liquid crystal grating cured with interfered visible light [J]. *Opt. Express*, 2015, 23(15): 20007-20013.
- [78] RONG N, LI Y, LI X, *et al.* Polymer-stabilized blue-phase liquid crystal fresnel lens cured with patterned light using a spatial light modulator [J]. *J. Disp. Technol.*, 2016, 12(10): 1008-1012.

- [79] TAN J, SONG Y, ZHU J L, *et al.* Blue phase LC/polymer fresnel lens fabricated by holographics [J]. *J. Disp. Technol.*, 2014, 10(2): 157-161.
- [80] CHEN C W, JAU H C, WANG C T, *et al.* Random lasing in blue phase liquid crystals [J]. *Opt. Express*, 2012, 20(21): 23978-23984.
- [81] WANG L, WANG M, YANG M C, *et al.* Bichromatic coherent random lasing from dye-doped polymer stabilized blue phase liquid crystals controlled by pump light polarization [J]. *Chin. Phys. B*, 2016, 25(9): 094217.
- [82] CAO W Y, MUÑOZ A, PALFFY-MUHORAY P, *et al.* Lasing in a three-dimensional photonic crystal of the liquid crystal blue phase II [J]. *Nat. Mater.*, 2002, 1(2): 111-113.
- [83] YOKOYAMA S, MASHIKO S, KIKUCHI H, *et al.* Laser emission from a polymer-stabilized liquid-crystalline blue phase [J]. *Adv. Mater.*, 2006, 18(1): 48-51.
- [84] ISOMURA T, YOSHIDA H, FUJII A, *et al.* Laser emission from a photopolymerized cholesteric blue phase II [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2010, 516(1): 197-201.
- [85] HUR S T, LEE B R, GIM M J, *et al.* Liquid-crystalline blue phase laser with widely tunable wavelength [J]. *Adv. Mater.*, 2013, 25(21): 3002-3006.
- [86] LIN J D, HUANG S Y, WANG H S, *et al.* Spatially tunable photonic bandgap of wide spectral range and lasing emission based on a blue phase wedge cell [J]. *Opt. Express*, 2014, 22(24): 29479-29492.
- [87] KIM K, HUR S T, KIM S, *et al.* A well-aligned simple cubic blue phase for a liquid crystal laser [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(21): 5383-5388.
- [88] YAN J, GUO Z B, XING Y F, *et al.* Investigation of fringing electric field effect on high-resolution blue phase liquid crystal spatial light modulator [J]. *Appl. Opt.*, 2015, 54(24): 7169-7174.
- [89] YAN J, XING Y F, GUO Z B, *et al.* Low voltage and high resolution phase modulator based on blue phase liquid crystals with external compact optical system [J]. *Opt. Express*, 2015, 23(12): 15256-15264.
- [90] ZHU G, WEI B Y, SHI L Y, *et al.* A fast response variable optical attenuator based on blue phase liquid crystal [J]. *Opt. Express*, 2013, 21(5): 5332-5337.

作者简介:刘楨(1992—),男,上海人,硕士,主要从事蓝相液晶光学器件及相关材料的研究。E-mail:2010xindian101@sina.com

郑致刚(1982—),男,浙江人,博士,华东理工大学物理系副教授、特聘研究员,从事液晶光学材料与应用器件研究。E-mail:zgzheng@ecust.edu.cn